

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140251

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl. C08L 23/26
C08J 3/24
C08J 3/28
C08L 25/08
// D21H 27/20

(21)Application number : 09-310903

(71)Applicant : DU PONT MITSUI POLYCHEM CO
LTD

(22)Date of filing : 12.11.1997

(72)Inventor : NAKADA KAZUYUKI
YOSHIKAWA KENICHI

(54) IONOMER COMPOSITION AND FORMED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ionomer composition excellent in decorating property, heat resistance, scratch proof, stiffness, hardness, touch feeling, gloss, blocking property, etc.

SOLUTION: This ionomer composition consists of (A) 30-95 pts.wt. ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer having 3-30 wt.% unsaturated carboxylic acid content and (B) 70-5 pts.wt. styrene-unsaturated carboxylic acid copolymer having 5-40 wt.% unsaturated carboxylic acid content and $\geq 110^{\circ}$ C Vicat softening point, and 5-70 wt.% in total carboxylic groups of (A) and (B) is neutralized with a metallic ion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.07.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140251

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26
C 0 8 J 3/24	C E R	C 0 8 J 3/24 C E R
3/28	C E R	3/28 C E R
C 0 8 L 25/08		C 0 8 L 25/08
// D 2 1 H 27/20		D 2 1 H 5/00 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-310903

(22) 出願日 平成9年(1997)11月12日

(71) 出願人 000174862

三井・デュポンポリケミカル株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者 中田 一之

千葉県市原市有秋台西2-4-1

(73) 発明者 吉河 研一

東京都江戸川区西葛西5-3-1

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 アイオノマー組成物及び成形体

(57) 【要約】

【課題】 意匠性、耐熱性、耐傷性、剛性、硬度、風合い、グロス、ブロッキング性等に優れたアイオノマー組成物を提供することができる。

【解決手段】 不飽和カルボン酸含量が3～30重量%のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体(A)30～95重量部と不飽和カルボン酸含量が5～40重量%、ビッカト軟化点が110℃以上のスチレン・不飽和カルボン酸共重合体(B)70～5重量部からなり、(A)と(B)の総カルボキシ基の5～70%が金属イオンで中和されていることを特徴とするアイオノマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸含量が3～30重量%のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体(A)30～95重量部と不飽和カルボン酸含量が5～40重量%、ビカット軟化点が110℃以上のスチレン・不飽和カルボン酸共重合体(B)70～5重量部からなり、(A)と(B)の総カルボキシル基の5～70%が金属イオンで中和されていることを特徴とするアイオノマー組成物。

【請求項2】 190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.01～100g/10分の範囲にある請求項1記載のアイオノマー組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のアイオノマー組成物からなる成形体。

【請求項4】 架橋されたものである請求項3記載の成形体。

【請求項5】 架橋が、電子線架橋によるものである請求項4記載の成形体。

【請求項6】 壁装材である請求項3乃至5の何れかに記載の成形体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、意匠性、耐傷性、耐熱性、耐油性、耐汚染性等に優れたアイオノマー組成物及びその成形体に関する。さらに詳しくは、壁装材としてとくに好適なアイオノマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーを壁装材として使用することは、例えば特開平8-42095号公報などにおいてすでに知られている。該公報によれば、装飾性、耐熱性に優れた壁装材が提供できることが記載されている。

【0003】一般に、このような壁装材の装飾性は、壁装材表面をしぼ加工することによって強調されるが、このような壁装材を高温下に置くとしぼ流れを起こし、装飾性が著しく損なわれることが分かった。このため該公報の提案では、十分に満足すべき耐熱性を有しているとはいえず、この耐熱性は、架橋等によっても満足すべき水準にまで高めることは出来なかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、エチレン共重合体アイオノマーの優れた特性、例えば透明性、耐傷性、耐油性、良好な光沢、高い接着性、強靱性、加工性等を本質的に損なうことなく、高温における意匠性をさらに高めるための検討を行った。その結果、下記するような一般に加工性が悪いとされているスチレン共重合体を、エチレン共重合体アイオノマーに特定量配合することにより、加工性はそれ程損なわれることなく、その耐熱性を一層高めることが可能であり、さらに剛性や表面硬度の著しい向上、風合いや表面グロスの制御、及び成形品表面のブロッキング抑制などが可能

であることを知った。

【0005】また、このような組成物は、スチレン共重合体の優れた架橋性をそのまま維持しており、過酸化物質や電子線等による架橋反応が容易に進行することを利用し、架橋することによって、一層耐熱性の改良された成形体が得られることを見いだした。

【0006】したがって、本発明の目的は、壁装材等に好適な、意匠性、耐傷性、耐熱性等に優れた新規な組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、不飽和カルボン酸含量が3～30重量%のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体(A)30～95重量部と、不飽和カルボン酸含量が5～40重量%、ビカット軟化点が110℃以上のスチレン・不飽和カルボン酸共重合体(B)70～5重量部からなり、(A)と(B)の総カルボキシル基の5～70%が金属イオンで中和されていることを特徴とするアイオノマー組成物に関する。本発明はまた、このような組成物を使用した未架橋の又は架橋された成形体に関する。

【0008】

【発明の実施態様】〔作用〕本発明のアイオノマー組成物は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体(A)とスチレン・不飽和カルボン酸共重合体(B)とを、特定の重量比で含有することが特徴であり、これにより、エチレン共重合体アイオノマーの優れた特性、例えば透明性、耐傷性、耐油性、良好な光沢、高い接着性、強靱性、加工性等を本質的に損なうことなく、その耐熱性を一層高めることが可能となり、さらに剛性や表面硬度の著しい向上、風合いや表面グロスの制御、及び成形品表面のブロッキング抑制などが可能となる。

【0009】即ち、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体型のアイオノマーが、壁装材等への加工性に優れていることは既に指摘したとおりであるが、例えばヒートシール等の熱処理を行った場合、艶消し等の目的のためのしぼ加工等が消失する(グロスが大きくなる)という欠点認められる(後述する表4の比較例1～7参照)。これに対して、上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体にスチレン・不飽和カルボン酸共重合体を特定の量比で配合したアイオノマー組成物では、熱処理時のグロスの増大が顕著に抑制され、耐熱性に顕著に優れていると共に、曲げ弾性率や高度も顕著に向上させることができるのである(後述する表4の実施例1～7参照)。

【0010】更に、本発明のアイオノマー組成物については、放射線照射等による架橋構造の導入が容易であり、このような架橋構造の導入により、成形体の耐熱性を更に向上させることができる(後述する表5の実施例8～10参照)。この架橋構造の導入による耐熱性の向上も、スチレン・不飽和カルボン酸共重合体のブレンドにより初めて可能となるものである。

【0011】[エチレン・不飽和カルボン酸共重合体] 本発明で用いられるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、不飽和カルボン酸含有量が3~30重量%、好ましくは5~25重量%の共重合体であり、エチレンと不飽和カルボン酸の二元共重合体のみならず、任意に他の単量体が共重合された多元共重合体であってもよい。

【0012】ここに、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチルなどを例示することができる。とくに好ましいのは、アクリル酸又はメタクリル酸である。

【0013】上記任意に共重合されていてもよい他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素、二酸化硫黄などを例示することができる。これら他の単量体は、例えば0~40重量%、好ましくは0~30重量%の範囲で共重合されていてもよいが、一般にこのような他の単量体含量が多くなると、共重合体の融点が低下するので、とくに耐熱性良好な組成物を目的とする場合には、このような単量体を含まないものかあるいは含んでいたとしてもわずかな量で共重合されているものを用いるのが好ましい。

【0014】このようなエチレン・不飽和カルボン酸共重合体としては、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.1~1000g/10分、とくに1~800g/10分程度のものを使用するのが望ましい。

【0015】本発明においてこのようなエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、スチレン・不飽和カルボン酸共重合体と配合する前に、金属イオンでイオン化してアイオノマーとして使用することができる。この場合、例えばカルボキシル基の10~100%、好ましくは20~90%、特に好ましくは30~80%を、金属イオンで中和されたものを使用することができる。ここに、金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムのようなアルカリ土類金属、亜鉛、銅、コバルト、ニッケル、クロム、鉛などの典型及び遷移金属などであり、とくにアルカリ金属又はアルカリ土類金属を用いるのが好ましい。アイオノマーとしては、成形加工性、成形品の物性等を考慮すると、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.1~200g/10分、とくに0.1~100g/10分のもので使用するのが好ましい。

【0016】[スチレン・不飽和カルボン酸共重合体] 本発明においてエチレン・不飽和カルボン酸共重合体とともに使用されるスチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、不飽和カルボン酸含有量が、通常、5~40重量%、とくに7~30重量%程度のものであって、ビカット軟化点が110℃以上、とくに115~150℃のものを使用するのが好ましい。すなわち不飽和カルボン酸含有量が上記範囲より少ないものを使用したり、ビカット軟化点が上記範囲より小さいものを使用した場合に、加工性が悪くなったり、あるいは耐熱性の改善が充分でなく、また不飽和カルボン酸含量が上記範囲より多い共重合体を用いると、その配合量にもよるが樹脂組成物が脆くなりすぎるなど物性面で好ましくないからである。

【0017】ここに、不飽和カルボン酸としては、エチレン共重合体アイオノマーのベースポリマーを構成するものとして例示したようなものを挙げるができるが、耐熱性の点からメタクリル酸が好ましい。

【0018】上記共重合体としてはまた、200℃、10000g荷重におけるメルトフローレートが0.1~1000g/10分、とくに1~500g/10分程度のものを使用するのが好ましい。

【0019】スチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、エチレン・不飽和カルボン酸またはそのアイオノマーと配合する前に、金属イオンでイオン化してアイオノマーとして使用することができる。この場合、例えばカルボキシル基の80%以下、とくに60%以下で中和されたものを使用することができるが、あまりイオン化度の高いものは、非常に脆く、またその製造も困難であり、また多くの場合熔融粘度が小さくなりすぎて加工性に悪影響を及ぼすため好ましくない。ここに、金属イオンとしては、すでに例示したものの同様のものであり、アルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましい。アイオノマーとしては、成形性、成形品の物性等を考慮すると、200℃、10000g荷重におけるメルトフローレートが、0.01~200g/10分、とくに0.1~100g/10分のもので使用するのが好ましい。

【0020】[アイオノマー組成物] 本発明においては、上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体とスチレン・不飽和カルボン酸共重合体の配合比率は、イオン化前の重量基準で、前者30~95重量部、好ましくは40~70重量部に対し、後者が70~5重量部、好ましくは60~30重量部（いずれも合計が100重量部）である。すなわち、スチレン・不飽和カルボン酸共重合体の配合は、耐熱性、剛性、硬度、風合い、グロス、ブロッキング性等の改良のため所定量使用する必要があるが、その比率が上記範囲より多くなると、樹脂組成物が脆くなり過ぎ、また加工性を損なうので好ましくない。

【0021】エチレン・不飽和カルボン酸共重合体及びスチレン・不飽和カルボン酸共重合体の配合は、上述の

ようにいずれか一方あるいは双方を予めイオン化したのち行ってもよく、またベースポリマー同志を配合後、あるいはいずれか一方あるいは双方をイオン化したのち配合後、さらにイオン化することもできる。

【0022】いずれにしても、組成物中における両者のカルボキシル基の総量の5～70%、好ましくは10～60%が上記金属イオンにより中和されているように調製することが望ましい。この中和度が低過ぎると金属イオンによる相溶化効果が低下し、表面剥離が起こったり、表面グロスの増大、風合いの悪化、剛性や硬度の低下などが発生することがあり、好ましくない。また、その中和度が高過ぎると、溶融粘度の上昇に伴う成形性の悪化が起こり好ましくない。

【0023】組成物の成形性や成形品の物性等を考慮すると、組成物の190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.01～100g/10分、とくに0.1～50g/10分となるように調製することが望ましい。

【0024】本発明の上記組成物には種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤として、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、染料、顔料、架橋剤、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、難燃剤、滑剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、粘着付与剤、帯電防止剤、補強材、無機充填剤などを配合することができる。

【0025】上記組成物は、種々の成形方法、例えば射出成形、ブロー成形、押出成形、プレス成形、真空成形、圧空成形などにより、シート、フィルム、容器、ロッド、チューブ、パイプ等の成形体に成形して利用する

ことができる。

【0026】このような成形体にあつては、過酸化物や電子線照射などを用いて架橋したものであつてもよい。とりわけ電子線架橋によれば、成形後に架橋できるので、成形性があまり良好でない溶融粘度の高いアイオノマー組成物に対しても容易に適用することができる。例えば、壁装材として利用する場合には、上記アイオノマー組成物をシート状に成形し、しば加工により意匠を施したのち電子線架橋を行えば、耐熱性良好な製品を得ることができる。勿論、電子線架橋を施さないものについてもそのまま利用することはできるが、耐熱性は若干劣るものとなる。

【0027】電子線照射においては、電子線の加速電圧は100～3000kV、好ましくは150～300kV、線量は0.1～20Mrad、好ましくは4～15Mradである。照射雰囲気は、大気中でもよいが、窒素のような不活性ガス雰囲気が好ましい。これらの中ではとくに線量が重要であり、皮膜が十分に硬化するとともに、表面グロスが大きく変化しない範囲で照射線量を定めることが望ましい。

【0028】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。但し、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0029】以下に実施例・比較例に使用したエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（以下アイオノマー）及びスチレン共重合体を示す。

【0030】

【表1】

	酸 種	酸含量 (wt%)	イオン種	中和度(mol%)
アイオノマー1	メタクリル酸	9	Zn	18
アイオノマー2	メタクリル酸	15	Na	54
アイオノマー3	メタクリル酸	15	Na	80
アイオノマー4	メタクリル酸	15	Zn	80
アイオノマー5	メタクリル酸	15	Zn	59
アイオノマー6	メタクリル酸	15	Mg	60
アイオノマー7	メタクリル酸	20	Zn	40

【0031】

【表2】

	酸 種	酸含量 (wt%)	ビカット軟化点 (℃)
スチレン共重合体	メタクリル酸	15	125

【0032】また、実施例・比較例における物性値は次の方法によって測定した。

物性値測定方法

・曲げ弾性率：ASTM D790準拠

180℃で熱プレス成形した3mm厚シートを23℃、50%相対湿度の雰囲気中で14日間調整し、このシートを打ち抜いて試験片とし試験を行った。

・硬度：JIS K6301準拠

180℃で熱プレス成形した3mm厚シートを23℃、50%相対湿度の雰囲気中で14日間調整し、このシートを打ち抜いて試験片としこれを重ねて試験を行った。

・ビカット軟化点：ASTM D1525

180℃で熱プレス成形した3mm厚シートを23℃、50%相対湿度の雰囲気中で14日間調整し、このシートを打ち抜いて試験片とし試験を行った。

・成形品表面の熱によるグロス変化

各サンプルをインフレーション成形機にてフィルムに加工し、ヒートシーラーを用いた熱プレスによるフィルム表面のグロス変化を評価した。熱プレスの温度は130℃及び140℃を選択した。尚、グロスの高いエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーフィルムに関しては、表面加工なしだと表面グロスが非常に高く比較検討が困難である。そのため、表面加工することによってグロスを5に調整して評価に使用した。

【0033】実施例・比較例

表3に示す配合の組成物は、サーモプラスチック株式会社製40mmφ単軸押出機を用いて200℃、スクリュウ回転数40min⁻¹でメルトブレンドした。得られ

た加熱混合組成物の物性を評価しまとめた。

【0034】実施例1～7

実施例1～7はアイオノマー1～7にスチレン共重合体を表3に示した量関係で配合した。結果を表4に示す。その結果、何れも耐熱性・耐傷性に優れた組成物が得られた。

【0035】比較例1～7

比較例1～7は実施例1～7においてスチレン共重合体を用いなかった。結果を、表4に示す。著しくグロスが変化し、耐熱性・耐傷性に劣っている。

【0036】実施例8～10

実施例8～10は、表5に示す通り、実施例2、5及び6のそれぞれに、エリア型電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速ビーム500kV、線量12Mradの条件で電子線を照射し、組成物を硬化させた。得られた組成物の評価結果を表6に示す。電子線架橋により剛性や硬度などの耐傷性を失うことなく、表面グロスの変化が著しく低下し、優れた耐熱性を示した。

【0037】比較例8～11

比較例8～11は、表5に示す通り、比較例1、2、5及び6のそれぞれに、エリア型電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速ビーム500kV、線量12Mradの条件で電子線を照射し、組成物を硬化させた。得られた組成物の評価結果を表6に示す。電子線架橋による効果はほとんどなく、何れも耐熱性の改善は認められなかった。

【0038】

【表3】

	組 成
実施例1	アイオノマー1/スチレン共重合体1 (50/50)
実施例2	アイオノマー2/スチレン共重合体1 (50/50)
実施例3	アイオノマー3/スチレン共重合体1 (50/50)
実施例4	アイオノマー4/スチレン共重合体1 (50/50)
実施例5	アイオノマー5/スチレン共重合体1 (50/50)
実施例6	アイオノマー6/スチレン共重合体1 (50/50)
実施例7	アイオノマー7/スチレン共重合体1 (50/50)
比較例1	アイオノマー1
比較例2	アイオノマー2
比較例3	アイオノマー3
比較例4	アイオノマー4
比較例5	アイオノマー5
比較例6	アイオノマー6
比較例7	アイオノマー7

【0039】

【表4】

	グ ロ ス			曲げ弾性率 (MPa)	硬 度
	ヒートシール前	130℃	140℃		
実施例1	5	50	80	800	69
実施例2	3	35	42	1274	75
実施例3	4	25	34		
実施例4	6	35	41	1241	75
実施例5	5	50	64	1346	74
実施例6	6	20	27	1000	74
実施例7	5	40	50	-	-
比較例1	5	120	150	126	51
比較例2	5	125	160	380	68
比較例3	6	126	150	-	-
比較例4	5	119	145	-	-
比較例5	5	135	139	330	66
比較例6	5	120	148	360	60
比較例7	5	115	156	315	64

【0040】

【表5】

	組 成
実施例8	アイオノマー2/スチレン共重合体1 (50/50)
実施例9	アイオノマー5/スチレン共重合体1 (50/50)
実施例10	アイオノマー6/スチレン共重合体1 (50/50)
比較例8	アイオノマー1
比較例9	アイオノマー2
比較例10	アイオノマー5
比較例11	アイオノマー6

【0041】

【表6】

	グ ロ ス		
	ヒートシール前	130℃	140℃
実施例8	2	5	14
実施例9	4	10	15
実施例10	5	9	14
比較例8	5	110	140
比較例9	5	105	130
比較例10	5	115	135
比較例11	5	116	134

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、意匠性、耐熱性、耐傷性、剛性、硬度、風合い、グロス、ブロッキング性等に優れたアイオノマー組成物を提供することができる。このような組成物から得られる成形体は、上述のように種々の分野で使用することができる。とりわけ壁装材として使用した場合には、耐熱性と加工性という相反する2

特性において、優れた効果を発揮する。さらに、表層の耐熱性、耐傷性が要求される壁装材においては、上述のように電子線架橋することによって所望性状のものを提供することができる。従来この種用途においては、加工性が良好でないエチレン・ビニルアルコール共重合体のような高価な樹脂が使用されていたが、本発明を適用すれば、経済性にも優れている。